Über
Iso-Amidoxime und ein Spaltungsprodukt
des
Carbanilido-β-Anisyl-N-Aldoxims.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
vorgelegt von

Georg Ranzenberger
aus Weissenburg a/S.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1896.

Erlangen 1896.
Kgl. bayer. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. E. Beckmann.

Seiner lieben Mutter

und dem

Andenken seines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Seiner lieben Mutter

und dem

Andenken seines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Seit längerer Zeit wurde im hiesigen Laboratorium über Amidine gearbeitet, um über die Constitution dieser Verbindungen, nämlich des Stickstoffs, der doppelt gebunden am Kohlenstoff sitzt, Aufschluss zu erhalten. Diese Derivate von der allgemeinen Formel

$$XC\begin{cases} NH \cdot Y \\ N \cdot X \end{cases}$$

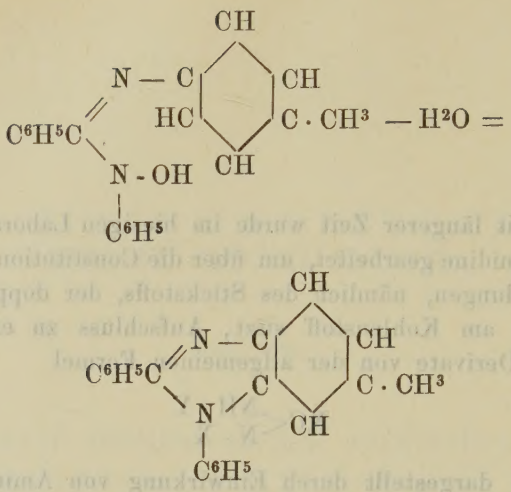
wurden dargestellt durch Einwirkung von Aminen auf Imidchloride.

Aus diesen Amidinen lassen sich die Aminbasen leicht durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung abspalten und mit Hilfe von Benzolsulfochlorid in charakteristische Verbindungen überführen. In meiner folgenden Arbeit versuchte ich nun an Stelle von Aminen N-Alkylhydroxylamine auf Imidchloride einwirken zu lassen. Diese Versuche boten umsomehr Interesse, als es möglich erschien, dadurch zu isomeren Amidoximen im Sinne der folgenden Gleichung zu gelangen:

$$C^6H^5C\begin{cases} Cl \\ N \cdot C^6H^4CH^3 \end{cases} + C^6H^5NHOH =$$

$$HCl + C^6H^5\begin{cases} N\begin{cases} C^6H^5 \\ OH \end{cases} \\ N \cdot C^6H^4CH^3 \end{cases}$$

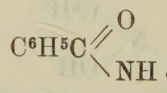
Weiterhin konnten die Iso-Amidoxime in stereoisomeren Formen auftreten und schliesslich liessen dieselben die Entstehung von Condensationsprodukten nach folgender Gleichung erwarten.



Darstellung eines Iso-Amidoxims aus Benz-p-Toluid und β-Phenylhydroxylamin.

a) Benz-p-Toluid.

Moleculare Mengen Benzoylchlorid und p-Toluidin wurden in ätherischer Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge auf einander einwirken gelassen. Das gebildete Benz-p-Toluid schied sich sofort als fester Niederschlag ab. Nach kräftigem Durchschütteln bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid wurde der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Benz-p-Toluid



zeigte den Schmelzpunkt 158°.

b) Benz-p-Toluidimidchlorid.

Benz-p-Toluid wurde mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid im Fraktionskolben auf dem

Wasserbade erhitzt. Hiebei trat lebhafte Salzsäureentwicklung auf. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde das gebildete Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vakuum entfernt. Durch Aufnahme des Rückstands mit über Natrium getrockneten niedrig siedenden Petroläther trübte sich die Mischung ziemlich stark durch ausgeschiedene Phosphorverbindungen. Um dieselben noch mehr zu entfernen, leitete ich in die Lösung trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Hiedurch fielen die Phosphorverbindungen vollständig aus und ich erhielt ein fast reines Imidchlorid.

$$C^6H^5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NHC^6H^4CH^3\end{matrix} + PCl^5 =$$

$$POCl^3 + HCl + C^6H^5 \cdot C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N \cdot C^6H^4 \cdot CH^3\end{matrix}$$

Chlorbestimmung:

Substanz 0.0391 = AgCl 0.026

gefunden:	berechnet:
16.0 % Cl	15.5 % Cl.

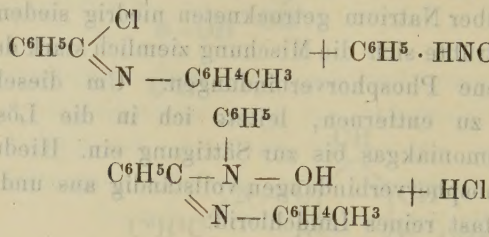
Durch diese Chlorbestimmung war der Beweis geliefert, dass nur 1 Atom Chlor eingetreten war.

c) Iso-Amidoxim.

Phenyl-p-tolylbenzenyl-iso-Amidoxim.

Auf Benz-p-Toluidimidchlorid liess ich frisch bereitetes und trocknes β-Penylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 82° einwirken. Letzteres war in wasserfreiem Benzol gelöst. Es trat sofort Reaktion ein, wobei stets gekühlt werden musste. Nach ungefähr einer Stunde war die Reaktion beendet, und das gebildete Chlorhydrat des Iso-Amidoxims hatte sich vollständig abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren konnte dasselbe aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Das Iso-Amidoxim wurde mit Natriumcarbonatlösung aus dem

Chlorhydrat freigemacht und stellte ein hellgelbes Pulver dar, welches aus Alkohol, Benzol und Aceton umkrystallisiert werden konnte. Es krystallisiert aus Aceton in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.



Bei der Bestimmung des Stickstoffs gaben 0.11 Substanz 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$ = 302.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9.27 %	N = 9.5 %.

Versuche über Ringschliessung unter Wasseraustritt.

a) Versuch mit Naphtalin.

Im Anschluss an Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, versuchte ich das Iso-Amidoxim unter Wasseraustritt zum fünfgliedrigen Ring zu condensieren. Zu diesem Zwecke mischte ich das Iso-Amidoxim mit der dreifachen Menge Naphtalin und erhitzte das Gemisch vier Stunden im Ölbade auf 150°. Mittelst Wasserdampf wurde das Naphtalin entfernt. Es blieb eine dicke, schwarzbraune Masse zurück, welche mit Äther aufgenommen und durch Tierkohle möglichst entfärbt wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers resultierte dieselbe zähe dunkel gefärbte Masse, die trotz Anwendung verschiedner Lösungsmittel nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Um die hiebei auftretenden Zersetzungen zu vermeiden, wurde das Iso-

Amidoxim auch nur kurze Zeit erhitzt, was aber auch zu keinen besseren Resultaten führte.

b) Versuch mit Chlorzink.

Gleiche Mengen Iso-Amidoxim wurden mit Chlorzink innig gemengt und das Gemisch 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das entstandene Produkt löste ich nun mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Abdunsten und Entfärben des ätherischen Auszuges mit Tierkohle blieb eine schwarzbraune dickflüssige Masse zurück, die durch Behandeln mit absolutem Alcohol krystallisierte. Der entstandene Körper hatte den Schmelzpunkt 128°. Nun wurde die wässerige Lösung mit so viel Kalilauge versetzt, dass das entstandene Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging. Nach dem Ausschütteln mit Äther erhielt ich dasselbe Produkt mit dem Schmelzpunkt 128°. Dieses Verfahren erwies sich als unpraktisch, da die Ausbeute stets nur eine sehr geringe war.

c) Versuche mit conc. Schwefelsäure.

Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187° löste ich in wenig conc. Schwefelsäure, wobei stets gekühlt werden musste, da ziemliche Erwärmung eintrat. Nach erfolgter Lösung wurde dieses Gemisch auf kleine Eisstückchen gegossen unter Vermeidung von zu starker Erwärmung. Nach dem Ausschütteln der schwefelsäurehaltigen Lösung mit Äther hinterblieb nach dem Verdampfen desselben ein geringer Rückstand, der aus Alcohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 128° hatte. Derselbe war identisch mit dem bei dem vorigen Versuch durch Chlorzink erhaltenen Körper. Die saure Lösung wurde alcalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges blieb eine zähe Masse zurück, die durch Behandeln mtt Alcohol krystallinisch wurde. Das erhaltene Produkt war ebenfalls identisch mit dem durch Erhitzen mit Chlorzink erhaltenen Körper.

Auch auf diese Weise erhielt ich keine befriedigende Ausbeute.

Bei der Verbrennung zeigte sich nun, dass der durch diesen Versuch erhaltene Körper kein Wasser abgespalten, sondern sich umgelagert hatte. Eine Stickstoff- und eine Kohlenwasserstoffverbrennung ergaben folgende Resultate:

0.1223 Substanz gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 14° C. und 733 mm Druck.

Berechnet für $C^{20}H^{18}N^2O$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9.27 %	N = 9.4 %.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab aus 0.089 Substanz 0.005445 gr H^2O und 0.07069 gr CO^2.

Berechnet für $C^{20}H^{18}N^2O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79.47 %	79.4 %
H = 5.96 %	6.1 %.

Es zeigte sich ferner, dass das Iso-Amidoxim, so lange es noch unrein war, stets seinen Schmelzpunkt änderte, indem derselbe immermehr heruntersank, was wahrscheinlich auf einer fortwährenden Umlagerung beruhte. Auch eine geringere Reaktionsfähigkeit gegenüber Phosphorpentachlorid deutete schon darauf, dass in dem Umlagerungsprodukt die Hydroxylgruppe nicht intakt geblieben war.

Spaltung des Umlagerungsproduktes vom Schmelzpunkt 128°.

Um näheren Aufschluss über die Struktur des umgelagerten Körpers zu erhalten, wurde derselbe mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Aus der fast vollständig verharzten Masse konnte nur Benzoësäure durch Ausschütteln mit Äther nachgewiesen werden.

Versuch die Acetylverbindung des Iso-Amidoxims vom Schmelzpunkt 187° darzustellen.

Das Iso-Amidoxim wurde mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, dass eben Lösung eintrat. Nach 12stündigem Stehen schied sich auf Zusatz von wenig Alcohol nach einiger Zeit ein schön krystallisierter Körper ab, der auf dem Filter abgesaugt werden konnte. Bei den näheren Untersuchungen zeigte sich, dass der erhaltene Körper nicht die Acetylverbindung war, sondern das leicht zersetzliche Acetat; denn durch Behandeln mit Eisessig, sowie mit verdünnter Essigsäure entstand dasselbe Produkt, das mit den Reaktionen der vermutlichen Acetylverbindung völlig übereinstimmte. Es wurde schon durch Kochen mit Wasser das ursprüngliche Iso-Amidoxim wieder regeneriert und Essigsäure verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen. Durch Behandeln mit Natriumcarbonatlösung konnte das Iso-Amidoxim sofort zurückerhalten werden. Das hiedurch erhaltene Acetat krystallisiert in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Es besitzt einen brennenden Geschmack.

Benzoylverbindung des Iso-Amidoxims vom Schmelzpunkt 187°.

$$\begin{array}{l} C^6H^5C = N - C^6H^4CH^3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad NO - C^6H^5 \cdot CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C^6H^5. \end{array}$$

Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187° wurde mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Äther angeschüttelt. Auf dieses Gemisch liess ich die moleculare Menge Benzoylchlorid unter kräftigem Durchschütteln einwirken. Es schied sich hiebei ein weisser fester Körper aus, der auf dem Filter abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet wurde. Dieser Körper zeigte auch durch Umkrystallisieren aus heissem Ligroïn fast keine Ver-

änderung seines Schmelzpunktes. Derselbe liegt bei 134°. Der erhaltene Körper ist löslich in Ligroïn, Benzol, Aceton und Alcohol, in welch' letzterem Lösungsmittel beim Umkrystallisieren eine teilweise Zersetzung eintritt. An Stelle von Kalilauge wurde nun Pyridin als Base verwandt. Ich liess gleiche Molecüle Iso-Amidoxim und Benzoylchlorid in Reaktion treten. Nach 12 stündigem Stehen hatte sich bereits ein Teil der Benzoylverbindung abgeschieden. Ich filtrierte hievon ab und versetzte den Rest mit Wasser, um den übrigen Teil der Verbindung zu gewinnen; aber nach einiger Zeit zerfiel die gebildete Verbindung in Benzoësäure und die freie Base.

Die folgende Analyse bestätigte, dass in der That die Benzoylverbindung vorliegt.

Stickstoffbestimmung:

0.08 Substanz gaben 5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 741 mm Druck.

Berechnet für $C^{27}H^{22}N^2O^2$

Berechnet:	Gefunden:
$N = 6.9\%$	$N = 7.16\%$.

Spaltung der Benzoylverbindung mit alcoholischem Kali.

Die Benzoylverbindung wurde mit alcoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verdünnen der alcoholischen Lösung mit Wasser schied sich das zurückgebildete Iso-Amidoxim aus. Durch Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Aceton konnte es als solches identificiert werden. Um die abgespaltene Benzoësäure nachzuweisen, wurde das alcalische Filtrat angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges konnte Benzoësäure nachgewiesen werden.

Die Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 134° wurde durch alcoholisches Kali in Benzoësäure und das Iso-Amidoxim gespalten.

Spaltung der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 134° durch Äthylalcohol.

Dieser Versuch wurde auf gleiche Weise, wie der vorige, durch Spaltung mit alcoholischem Kali ausgeführt. Nach längerem Kochen der Benzoylverbindung mit Äthylalcohol am Rückflusskühler verdünnte ich das Gemisch mit Wasser. Hiebei fiel das Iso-Amidoxim aus und die abgespaltene Benzoësäure konnte als Benzoësäureäthylester erkannt werden.

Methylverbindung des Iso-Amidoxims vom Schmelzpunkt 187°.

Moleculare Mengen Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187° und Methyljodid wurden in methylalcoholischer Lösung 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Da aber hiedurch keine Reaktion eingetreten war, erhitzte ich dasselbe Gemisch im Einschlussrohr 3 Stunden im Wasserbade. Nach dem Verdunsten des Röhreninhalts blieb keine feste Verbindung zurück, sondern eine zähe dickflüssige Masse, die durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Ich versuchte nun die Methylverbindung durch Einwirkung von molecularen Mengen Iso-Amidoxim, Natriummethylat und Jodmethyl in methylalcoholischer Lösung zu erhalten. Nach 12stündigem Stehen wurde das Gemisch eingedampft. Es blieb eine hellgelbe Masse zurück, die mit Wasser einigemale extrahiert und durch Behandeln mit absolutem Alcohol krystallinisch wurde. Die erhaltene Verbindung konnte leicht aus Methylalcohol unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert werden. Der Körper krystallisierte in grossen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 93°. Um zu sehen, ob eine Methylgruppe eingetreten war, wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Stickstoffbestimmung:

0.1053 Substanz gaben 7.9 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 750 mm Druck.

Berechnet für $C^{21}H^{20}N^2O$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8.8%	N = 8.7%.

Berechnet für $C^{20}H^{18}N^2O$.

Berechnet:
N = 9.27%

Die Methylgruppe war somit in die Verbindung eingetreten.

$$C^6H^5C = N \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$$
$$\vert$$
$$NOCH^3$$
$$\vert$$
$$C^6H^5$$

Moleculargewichtsbestimmung durch die Siedemethode in Äther.

Subst.	Äther	Temp.	Erhöhg.	Gef. M.-G.
0.222	14.6	3.148	0.104	307
0.417	14.6	3.148	0.192	312
0.673	14.6	3.148	0.307	315.

Berechnetes Moleculargewicht = 316.

Ein Versuch, die Methylverbindung von einem methylierten β-Phenylhydroxylamin ausgehend darzustellen, scheiterte an der Schwierigkeit, letzteres zu gewinnen.

Äthylverbindung des Iso-Amidoxims vom Schmelzpunkt 187°.

$$C^6H^5C = N \cdot C^6H^4CH^3$$
$$\vert$$
$$NOC^2H^5$$
$$\vert$$
$$C^6H^5$$

Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187°, Äthyljodid und Natriumäthylat liess ich unter 12stündigem Stehen

in äthylalcoholischer Lösung auf einander einwirken. Nach dem Abdampfen des Äthylalcohols hinterblieb eine zähe Masse, die durch das Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Natriumalcoholat befreit wurde. Der Rückstand wurde durch Behandeln mit absolutem Alcohol fest und konnte aus demselben unter Zusatz von Äther leicht umkrystallisiert werden. Der Körper krystallisierte in schönen durchsichtigen Würfeln vom Schmelzpunkt 75°. Um zu konstatieren, ob die Äthylgruppe eingeführt war, wurde eine Stickstoff- und eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt.

Stickstoffbestimmung:

0.1153 Substanz gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C und 747 mm Druck.

Berechnet für $C^{22}H^{22}N^2O$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8.48%	N = 8.47%.

Moleculargewichtsbestimmung in Äther. Siedemethode

Subst.	Äther	Erhöhg.	M.-G.
0.141	14.8	0.058	344
0.336	14.8	0.138	345.

Berechnetes Moleculargewicht für:

$C^{22}H^{22}N^2O$ = 330.

Die Äthylgruppe war eingeführt worden.

Benzylverbindung des Iso-Amidoxims vom Schmelzpunkt 187°.

$$C^6H^5C = N \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$$
$$\vert$$
$$NOC^6H^5 \cdot CH^2$$
$$\vert$$
$$C^6H^5.$$

Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187, Benzylchlorid und Natriumalcoholat in molecularen Mengen wurden

unter Zusatz von etwas Äthylalcohol 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hiebei schied sich ein weisser Niederschlag von Chlornatrium aus. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fiel das gebildete Produkt aus, während das ausgeschiedene Chlornatrium in Lösung ging. Nach dem Ausschütteln der Verbindung mit Äther blieb nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung ein öliger Körper zurück, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Derselbe konnte aus Äthylalcohol leicht umkrystallisiert werden und bildete rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 106°. Um den Eintritt der Benzylgruppe zu konstatieren, wurde Moleculargewichts- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Moleculargewichtsbestimmung in Äther. Siedemethode

	Subst.	Äther	Erhöhg.	M.-G.
I.	0.185	14.5	0.06	446
	0.395	14.5	0.112	510
	0.597	14.5	0.185	464
II.	0.2005	13	0.075	431
	0.427	13	0.200	344
	0.626	13	0.337	300

Berechnetes Moleculargewicht für $C^{27}H^{24}N^2O = 392$.

Stickstoffbestimmung:

0.1261 Substanz gaben 8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 740 mm Druck.

Berechnet für $C^{27}H^{24}N^2O$.

Berechnet: $N = 7.14\,\%$ Gefunden: $N = 7.26\,\%$.

Spaltung der Benzylverbindung vom Schmelzpunkt 106° mit alcoholischem Kali.

Dieser Versuch wurde ausgeführt durch 6 stündiges Erhitzen der Benzylverbindung mit alcoholischem Kali

am Rückflusskühler. Aber beim Versetzen des Gemisches mit Wasser und Ausschütteln mit Äther erhielt ich das ursprüngliche Produkt wieder zurück.

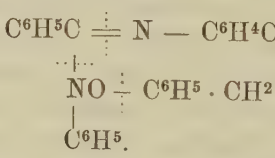
Ich versuchte nun die Spaltung der Benzylverbindung durch Erhitzen mit alcoholischem Kali unter Druck zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck wurde die Erhitzung im Autoclaven vorgenommen. Zum Erhitzen desselben diente ein eiserner Mantel, der mit Terpentinöl gefüllt war. Nach 4stündigem Erhitzen wurde die Masse mit Wasser aufgenommen, die hiebei entstandenen Amine mit Wasserdämpfen abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das salzsaure Destillat machte ich alcalisch und behandelte es mit Benzolsulfochlorid, um die entstandenen Amine in Sulfonverbindungen überzuführen. Ich erhielt vermutlich ein Gemisch von Anilinsulfon und Toluidinsulfon, da die erhaltene Verbindung zwischen 109° und 115° schmolz. Nach Übersättigung des Destillationsrückstandes mit Salzsäure erhielt ich durch Ausschütteln mit Äther Benzoësäure vom Schmelzpunkt 121°.

Spaltung der Benzylverbindung mit Jodwasserstoffsäure.

Die Benzylverbindung vom Schmelzpunkt 106° wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor im Einschlussrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser trat der charakteristische Geruch von Benzyljodid auf. Durch Übertreiben der entstandenen Amine mittelst Wasserdampf aus dem alcalisch gemachten Reaktionsgemisch wurden diesmal die Destillate zu ungefähr gleichen Teilen in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Durch Behandeln der Destillate mit Benzolsulfochlorid konnten die gebildeten Sulfone durch öfteres Umkrystallisieren soweit gereinigt werden, dass die Schmelzpunkte mit dem von Anilinsulfon vom Schmelzpunkt 109° und dem von p-Toluidinsulfon vom Schmelzpunkt 115° über-

einstimmten. Ferner trat auch in einem Destillat bei einer Probe auf Zusatz von Chlorkalklösung intensive Violettfärbung auf als Nachweis für Anilin, welche von p-Toluidin nicht hervorgerufen wird. Nach dem Ansäuern des Destillationsrückstandes und Ausziehen mit Äther blieb beim Verdunsten desselben Benzoësäure zurück, die durch ihren Schmelzpunkt 121° identificiert wurde.

Durch die Spaltung mit Jodwasserstoffsäure, welche nach späteren Versuchen auch bereits nach kurzem Aufkochen eintritt, ist bewiesen, dass die Benzyl-, Methyl-, Äthyl- und Benzoylgruppen an Stelle des Wasserstoffsatom der Hydroxylgruppe getreten waren.



Pikrat des Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187°.

Moleculare Mengen Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187° und Pikrinsäure wurden in Alcohol gelöst. Nach einigen Tagen krystallisierte das gebildete Pikrat in schönen gelben Prismen aus.

Schmelzpunkt: 153°.

Versuch zur Darstellung einer Benzolsulfonverbindung des Iso-Amidoxims vom Schmelzpunkt 187°.

Iso-Amidoxim wurde mit Kalilauge und etwas Äther versetzt und Benzolsulfochlorid in molecularer Menge zugefügt. Nachdem durch kräftiges Schütteln der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden war, nahm ich das gebildete Reaktionsprodukt in Äther auf. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung resultierte eine zähe Masse, die nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187°.

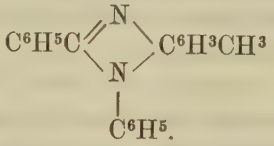
Moleculare Mengen Iso-Amidoxim und Phenylisocyanat liess ich in vollständig wasserfreiem Benzol bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde aber das ursprüngliche Produkt zurückerhalten.

Ausserdem machte ich noch denselben Versuch, aber durch Kochen der Benzollösung am Rückflusskühler, wodurch ich aber auch keine positiven Resultate erzielte. Ich erhielt das Iso-Amidoxim und etwas Diphenylharnstoff zurück. Beide wurden durch ihren Schmelzpunkt identificiert.

Versuch über Ringbildung unter Wasseraustritt.

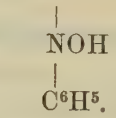
Nach den misslungenen Versuchen, die Ringbildung durch Erhitzen in Naphtalin oder mit Chlorzink, oder mit conc. Schwefelsäure zu bewerkstelligen, versuchte ich nun das Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 187° längere Zeit mit dem Steigrohr im Ölbad auf 135° (ungefähr 3—4 Stunden) zu erhitzen. Es schieden sich im Steigrohr zahlreiche Tröpfchen von Wasser ab. Hiebei färbte sich das Iso-Amidoxim immer dunkler und schmolz zuletzt zu einer in der Kälte erstarrenden Masse zusammen. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kölbchens solange mit Äther extrahiert, bis nichts mehr in denselben überging. Ich verwendete deshalb Äther, weil das eventuell noch unzersetzte Iso-Amidoxim darin unlöslich ist. Nach dem Entfärben mit Tierkohle und Abdampfen des ätherischen Auszugs blieb eine noch ziemlich dunkle, schmierige Masse zurück, die allmählich fest wurde und sehr schwierig aus Alcohol umkrystallisiert werden konnte. Aus diesem Grund suchte ich nach einem andern Verfahren zur Reinigung dieses Körpers. Ich löste die nach dem Abdampfen des ätherischen Auszugs zurückbleibende Masse in verdünnter Schwefel-

säure, filtrierte vom Ungelösten ab und versetzte das Filtrat mit Kalilauge bis zur alcalischen Reaktion. Hiebei schied sich der gebildete Körper aus, der nun durch Umkrystallisieren aus Alcohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 135° erhalten wurde.

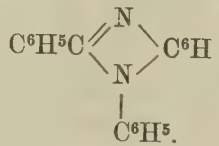


Gleicher Versuch mit dem hier gleichzeitig von Peschges dargestellten

Diphenyl-benzenyl-iso-amidoxim



Auf gleiche Weise versuchte ich nun auch bei diesem Iso-Amidoxim durch Erhitzen zu einer Condensation zu gelangen. Dieser Körper wurde längere Zeit auf 135° bis 140° erhitzt, wobei er ganz genau dasselbe Verhalten zeigte. Nachdem der Körper zu einer zähen schwarzbraunen Masse zusammengeschmolzen war, wurde er mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des ätherischen Auszugs wurde der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, filtriert und mit Natriumcarbonat alcalisch gemacht. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wurde derselbe aus Alcohol umkrystallisiert, woraus ich ihn in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhielt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 147°.



$C^{19}H^{14}N^2$, Molec.-Gewicht 270.

Die Ausbeute von beiden erhaltenen Körpern vom Schmelzpunkt 135° und 147° war stets eine sehr geringe. Sie betrug ungefähr 5%. Zur Feststellung, ob sich in dem Körper vom Schmelzpunkt 147° Wasser abgespalten hatte oder nicht, wurden Stickstoff, Kohlenwasserstoff und Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt.

Stickstoffbestimmung:

0.171 gr Substanz gaben 16.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 732 mm Druck.

Berechnet für $C^{19}H^{14}N^2 = 270$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10.36%	N = 10.5%.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

	Gefunden:	Berechnet:
I.	C = 83.3% H = 6.00%	
II.	C = 83.5% H = 6.1%	C = 84.4% H = 5.18%
III.	C = 83.12% H = 6.23%	

Ich führte noch eine weitere Bestimmung dieses Körpers aus, indem derselbe bei 100° C. im Vacuum getrocknet wurde.

IV. C = 82.87%
H = 6.18%

Moleculargewichtsbestimmung

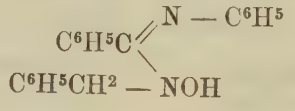
in Phenol. Gefriermethode.

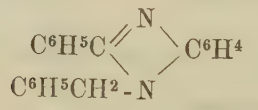
Subst.	Phenol.	Erniedr.	M.-G.
0.1055	15.0	0.22	224
0.1805	15.0	0.375	224
0.2550	15.0	0.543	219.

Molecular gewichtsbestimmung

in Äther		Siedemethode	
Subst.	Äther	Erhöhg.	M.-G.
0.232	13	0.158	237
0.439	13	0.310	239
0.676	13	0.492	222

Versuch, einen Körper von folgender Constitution darzustellen und denselben in das entsprechende Imidazol überzuführen.

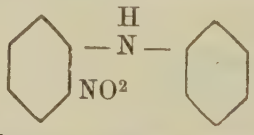




Es wurde zuerst das Benzanilidimidchlorid dargestellt, auf das ich β-Benzylhydroxylamin einwirken liess. Aber trotz wiederholten Versuchen gelang es mir nicht das betreffende Iso-Amidoxim zu erhalten. Als Produkt erhielt ich stets Benzanilid neben zersetztem β-Benzylhydroxylamin.

Versuch zur synthetischen Darstellung des Körpers 147°.

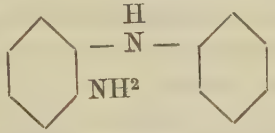
a) Darstellung von o-nitrodiphenylamin.



Zu diesem Zweck erhitzte ich o-Bromnitrobenzol mit der vierfachen Menge Anilin 3 Stunden lang im Ölbad auf 180°. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt bis zur stark sauren Reaktion, um das Anilin in das Chlorhydrat überzuführen. Durch das Gemenge, in dem sich das gebildete o-Nitrodiphenylamin als schweres Öl abschied,

wurde nun solange Wasserdampf durchgeleitet, bis das o-Nitrodiphenylamin beginnt, sich im oberen Teil des Kühlers abzuscheiden. Nach dem Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Äther blieb nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung ein dunkelrotes Öl zurück, das nach dem Erkalten sofort erstarrte. Nach dem Trocknen auf Ton konnte es aus Alcohol und Benzol umkrystallisiert werden und zeigte den Schmelzpunkt 75°.

Reduktion zu o-Amidodiphenylamin.



o-Nitrodiphenylamin wurde in Alcohol gelöst und mit der berechneten Menge Zinkstaub und Salzsäure allmählich unter Vermeidung allzu grosser Erwärmung reduciert. Lie Lösung färbte sich braun, grünlich und zuletzt farblos. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Natronlauge im Überschuss versetzt, um das gebildete Zinkhydroxyd wieder in Lösung zu bringen. Durch Ausschütteln mit Äther konnte das gebildete o-Amidodiphenylamin aus der Lösung entfernt werden. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine rötliche Masse, die sich beim Reinigen immer dunkler färbte. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Rohprodukt verwendet.

o-Amidodiphenylamin hat den Schmelzpunkt 80°.

Versuch zur Darstellung eines benzoylierten o-Amidodiphenylamin.

o-Amidodiphenylamin wurde in reinem Aceton gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid 10 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Acetons extrahierte ich den Rückstand sowohl aus saurer wie aus alcalischer Lösung

mit Äther. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges aus alcalischer Lösung resultierte ein Körper vom Schmelzpunkt 111°. Er konnte aus Alcohol umkrystallisiert werden. Derselbe war aber nicht identisch mit dem Körper vom Schmelzpunkt 145°, da ein Gemisch der beiden bei 98° schmolz.

o-Amidodiphenylamin und Benzoësäure wurden in molecularen Mengen unter Zusatz von Alcohol 10 bis 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Alcohols wurde der Rückstand sowohl in saurer Lösung wie auch in alcalischer mit Äther ausgeschüttelt. Der aus der alcalischen Lösung extrahierte ätherische Auszug lieferte nach dem Abdampfen des Äthers einen Körper, der aus Alcohol umkrystallisiert werden konnte und den Schmelzpunkt 134° hatte. Derselbe war aber nicht identisch mit dem Körper vom Schmelzpunkt 147°. Das Gemisch beider Körper schmolz bei 115°. Da die nur in geringer Menge erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 111° und 134° mit den obigen Produkten nicht übereinstimmten, wurde von einem näheren Studium abgesehen.

Versuch durch Reduktion eines benzoylierten o-Nitrodiphenylamin zum entsprechenden Imidazol zu gelangen.

o-Nitrodiphenylamin und die moleculare Menge Benzoylchlorid wurden in Aceton gelöst und das Ganze 15 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdampfen krystallisierte unverändertes o-Nitrodiphenylamin aus, das durch seinen Schmelzpunkt identificiert werden konnte.

o-Nitrodiphenylamin wurde mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in wenig Aceton gelöst und im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Acetons krystallisierte unverändertes o-Nitrodiphenylamin aus.

Ein weiterer Versuch wurde ausgeführt durch direktes Erhitzen von o-Nitrodiphenylamin in überschüssigem Benzoylchlorid bis zum Siedepunkt des letzteren. Auch dieser Versuch führte zu keinem Resultat.

o-Nitrodiphenylamin wurde in Benzol gelöst und mit einer Kalium-natrium-Legierung am Rückflusskühler erhitzt. Auf diese Weise versuchte ich den Wasserstoff der Imidgruppe durch Metall zu ersetzen. Aber auch dieser Versuch scheiterte, da überhaupt keine Wasserstoffentwicklung eintrat. Nach dem Verdampfen erhielt ich unverändertes o-Nitrodiphenylamin zurück.

Moleculare Mengen o-Nitrodiphenylamin und Benzoylchlorid wurden in Pyridin gelöst und das Ganze 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten nahm ich den Inhalt mit Wasser auf und fügte verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Durch Ausschütteln mit Äther erhielt ich nach dem Verdampfen dieses Auszuges den ursprünglichen Körper zurück.

Dieser Versuch wurde auch noch ausgeführt mit Chinolin. Aber die Resultate waren ebenfalls negative.

o-Nitrodiphenylamin wurde mit Benzoësäureanhydrid 3 Stunden im Einschlussrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther ging fast alles in Lösung. Die ätherische Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgelaugt. Durch fraktionierte Krystallisation konnte das o-Nitrodiphenylamin zurückerhalten werden.

Ich versuchte nun den Körper zu erhalten durch Einwirkung von Kaliumnatrium auf Benzanilid und Ersatz dieses Kaliumatoms durch o-Bromnitrobenzol. Benzanilid

wurde in Xylol gelöst und eine Legierung von Kaliumnatrium hierin eingetragen. Hiebei trat auch nicht die geringste Wasserstoffentwicklung auf. Nach dem Erkalten schied sich unverändertes Benzanilid aus.

Ich versuchte nun Benzanilid und o-Bromnitrobenzol in molecularen Mengen ohne Lösungsmittel 5 Stunden unter Druck auf 200° zu erhitzen. Nach dem Ausschütteln mit Äther erhielt ich das o-Bromnitrobenzol zurück. Den Rückstand bildete das Benzanilid. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur trat sehr leicht eine Verkohlung ein.

Einwirkung von Brom und Jod auf den Körper vom Schmelzpunkt 147°.

Beim Eintragen von einer mit Chloroform verdünnten Bromlösung in eine Auflösung des Körpers vom Schmelzpunkt 147° in Chloroform wurde bemerkt, dass die Bromfarbe sofort verschwand. Nach Zusatz von soviel Brom, dass die Farbe nicht mehr verschwand, wurde die Lösung eingedampft und der zurückgebliebene Rückstand aus Alcohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 284°.

Der gleiche Versuch wurde mit Jod ausgeführt. Aber trotz wiederholter Behandlung mit Jod war es mir nicht möglich, Jod einzuführen.

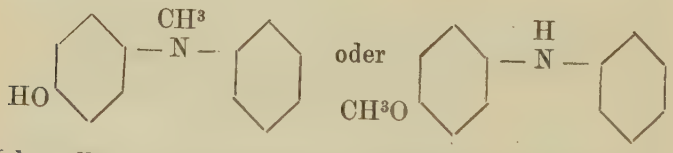
Einwirkung von Bromwasserstoff auf den Körper vom Schmelzpunkt 147°.

Der Körper vom Schmelzpunkt 147° wurde in Benzol gelöst und trockner Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton zeigte der erhaltene Körper den Schmelzpunkt 300°. Durch Zersetzen mit Natriumcarbonatlösung konnte der ursprüngliche Körper zurückerhalten werden.

Nach den angestellten Versuchen ist noch nicht mit Bestimmtheit bewiesen, dass in den Präparaten von den Schmelzpunkten 135° und 147° Imidazole von der mitgeteilten Formel vorliegen. Die Analysenzahlen lassen auch die Frage offen, ob die Doppelbindung nicht durch Addition von zwei Wasserstoff gelöst ist. Das Nähere bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Verhalten des Carbanilido-Anisstikstoffäthers gegen Ammoniak.

Durch Versuche, welche von E. Beckmann ausgeführt wurden, hat sich ergeben, dass Carbanilidoalkyl-N-aldoxime bei Behandlung mit Natriumalcoholat Amidine liefern, durch alcoholisches Ammoniak aber compliciertere Umwandlungen und Zersetzungen erfahren. Die Carbanilidoverbindung des Phenylanisstickstoffäthers liefert bei der Spaltung mit letzterem Agens neben carbaminsaurem Ammon einen Körper vom Schmelzpunkt 105° von nachstehender Zusammensetzung: $C^{13}H^{12}NO$. Derselbe deutet auf ein methyliertes p-Oxydiphenylamin. Auch wird derselbe nicht mehr von Kalilauge angegriffen, wie das p-Oxydiphenylamin, welches sich sehr leicht, sogar mit Natriumcarbonat unter Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Carbylamin zersetzt. Ich versuchte nun nachzuweisen, ob die erwähnte Auffassung zutrifft und ob die Methylgruppe am Sauerstoff oder am Stickstoff sitzt.



Ich stellte hiezu folgende Versuche an:

Darstellung von p-Oxymethyldiphenylamin.

1 Molecül Hydrochinon wurde mit 4 Molecülen Monomethylamin und 2 Molecülen geschmolzenen Chlorcalcium 8 — 10 Stunden im Einschlussrohr auf 250 bis 260° erhitzt. Das Gemisch unterwarf ich nach dem Erkalten der Destillation mit Wasserdampf, wodurch das

überschüssige Methylanilin entfernt werden konnte. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen und es blieb nach dem Abdampfen Hydrochinon zurück, das durch seinen Schmelzpunkt identificiert werden konnte.

p-Bromnitrobenzol wurde mit der vierfachen molecularen Menge Monomethylanilin 3 Stunden auf 200° im Ölbad erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure konnte das p-Bromnitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden. Der Rückstand wurde alcalisch gemacht und das überschüssige Methylanilin mit Wasserdampf abdestilliert. Durch Ausschütteln mit Äther konnte aus dem Destillationsrückstand kein Körper extrahiert werden. Ein Teil der Substanz war verkohlt.

Versuch durch Einwirkung von p-Bromnitrobenzol auf Monomethylanilinkalium.

Dieser Versuch scheiterte bereits bei der Darstellung von Monomethylanilinkalium. Moleculare Mengen Methylanilin und eine Legierung von Kalium uud Natrium wurden 5 Stunden im Einschlussrohr auf 200° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre sah ich, dass überhaupt keine Reaktion eingetreten war.

1 Molecül p-Bromnitrobenzol wurde mit 2 Molecülen Monomethylanilin 3 Stunden im Einschlussrohr auf 250° erhitzt. Nach Abdestillieren mittelst Wasserdampf sowohl aus saurer wie alcalischer Lösung extrahierte ich den Destillationsrückstand mit Äther. Nach dem Abdampfen des ätherischen Auszuges konnte kein neuer Körper in genügender Menge erhalten werden.

Moleculare Mengen p-Bromnitrobenzol und Monomethylanilin wurden längere Zeit mit Chinolin erhitzt. Durch Eingiessen dieses Gemisches in überschüssige verdünnte Salzsäure schied sich festes p-Bromnitrobenzol ab, das durch den Schmelzpunkt kontrolliert wurde.

Monomethylanilin wurde mit p-Nitrophenol in molecularen Mengen unter Zugabe von etwas Chlorzink 5 Stunden auf 200° erhitzt. Hiebei fand eine ziemliche Verkohlung statt und ich konnte auch auf diese Weise die gewünschte Verbindung nicht erhalten.

Auf gleiche Weise versuchte ich es mit p-Amidophenol. Hiebei trat ebenso starke Verkohlung auf.

Versuch zur Darstellung von p-Methoxydiphenylamin.

p-Oxydiphenylamin.

p-Oxydiphenylamin wurde erhalten aus Hydrochinon und Anilin durch 8stündiges Erhitzen auf 250—260°.

B.B. 16 II. 2799.

Moleculare Mengen p-Oxydiphenylamin und Methyljodid wurden im Einschlussrohr 2 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Methylalcohols blieb eine zähe Masse zurück, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Bei längerem Stehen an der Luft färbte sich die anfangs rotbraune Masse allmählich ganz dunkelblau.

Um nicht Jod bei der Methylierung dabei zu haben, stellte ich einen bei 0° mit Methylchlorid gesättigten Methylalcohol dar und liess diese Lösung im geschlossenem Rohr auf p-Oxydiphenylamin einwirken sowohl bei 120° als auch bei 200°. Aber auch auf diese Weise erhielt ich keine Resultate. Es entstanden ebenfalls schmierige nicht krystallisierbare Produkte.

Ich versuchte nun das p-Methoxydiphenylamin aus Monomethylhydrochinon und Anilin darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Monomethylhydrochinon nach B. B. 14. 1989 aus Hydrochinon, Kaliummethylat und Methyljodid dargestellt. Auf 1 Molecül Monomethylhydrochinon liess ich 4 Molecüle Anilin und 2 Molecüle

geschmolzenes Chlorcalcium einwirken im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 250°. Nach dem Erkalten destillierte ich den Röhreninhalt mit Wasserdampf, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Der Destillationsrückstand wurde mit Äther extrahiert, woraus nach dem Abdunsten des ätherischen Auszugs ein dunkles Öl erhalten wurde, das nach einigem Stehen erstarrte. Nach dem Trocknen auf Ton kamen Krystalle von Methylhydrochinon heraus, die durch Zusammenschmelzen mit Monomethylhydrochinon als solche erkannt wurden. Mit gleichen Mengen p-Oxydiphenylamin zusammengebracht verflüssigte sich das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur.

Ich erhitzte nun dasselbe Gemisch 8 Stunden auf 280° und destillierte es mit Wasserdampf genau nach derselben Methode wie das vorige Gemisch. Der Destillationsrückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt und es resultierte nach dem Abdampfen des ätherischen Auszugs ein flüssiges Öl, das nach längerem Stehen auf Eis erstarrte, aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

Versuch, den Körper vom Schmelzpunkt 105° zu benzoylieren.

Der Körper vom Schmelzpunkt 105° wurde mit Kalilauge und etwas Äther unter Zusatz der molecularen Menge Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollständig verschwunden war. Nach dem Ausschütteln mit Äther blieb beim Verdunsten der Lösung ein Körper zurück, der in langen Nadeln krystallisierte und mit dem Ausgangsmaterial identisch war.

Versuch, den Körper vom Schmelzpunkt 105° zu methylieren.

Moleculare Mengen dieses Körpers, Natriummethylat und Jodmethyl wurden in methylalcoholischer Lösung 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Methylalcohols blieb eine zähe Masse zurück, die mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen der

ätherigen Lösung erhielt ich den Körper vom Schmelzpunkt 105° zurück.

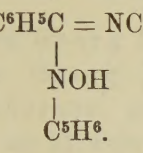
Ich erhitzte nun den Körper vom Schmelzpunkt 105° mit Methyljodid in methylalcoholischer Lösung 3 Stunden unter Druck im Wasserbade. Nach dem Verdunsten des Methylalcohols erhielt ich eine schmierige Masse, die ich nicht zum Krystallisieren bringen konnte.

Den gleichen Versuch führte ich nochmals aus unter Zusatz der molecularen Menge Natriumalcoholat, und zwar unter denselben Bedingungen. Aber auch hiebei erhielt ich keine positiven Resultate.

Hiernach ist es bisher noch nicht gelungen, ein methyliertes p-Oxydiphenylamin auf synthetischem Wege darzustellen und es muss daher unentschieden bleiben, ob in dem obigen Zersetzungsprodukt ein solches vorliegt. Immerhin scheint es von Interesse, dass den vorstehenden, anscheinend leicht realisierbaren Reaktionen so viel Schwierigkeiten im Wege sind. Vielleicht sind die Hindernisse zum Teil stereochemischer Natur.

Zusammenfassung.

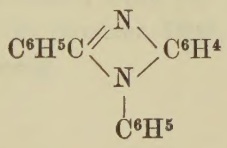
a) Bei der Behandlung von Benztoluidimidchlorid mit β-Phenylhydroxylamin entsteht ein Phenyl-tolyl-benzenyl-iso-Amidoxim von der Formel

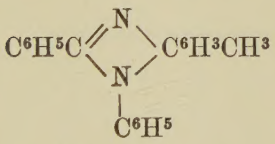


Durch Darstellung der Methyl-, Aethyl-, Benzyl- und Benzoyl-Verbindungen des Iso-Amidoxims und durch Spaltung derselben ist die Anwesenheit der Hydroxylgruppe nachgewiesen.

b) Durch Einwirkung von umlagernden Agentien geht das Iso-Amidoxim in ein Isomeres über, in welchem die Hydroxylgruppe nicht mehr intakt ist.

c) Beim Erhitzen auf niedrige Temperaturen entstehen Produkte unter Wasserabspaltung wahrscheinlich von folgender Zusammensetzung:





d) Ein vermittelst alcoholischem Ammon erhaltenes Spaltungsprodukt vom Schmelzpunkt 105° aus Phenyl-anisstickstoffäther auf synthetischem Wege darzustellen, gelang trotz der vielen Versuche nicht.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor E. Beckmann ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, welche derselbe meinen Arbeiten stets angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Johann Georg Ranzenberger, Sohn des Brauereibesitzers Georg Ranzenberger und der Marg. Ranzenberger, geb. Steiner, wurde geboren zu Wettelsheim am 21. Febr. 1870. Nach Übersiedelung meiner Eltern nach Weissenburg a/S. besuchte ich daselbst die Elementar- und Lateinschule und erlangte den Berechtigungsschein zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst auf dem humanistischen Gymnasium zu Nürnberg. Ich trat nun 1886 als Apothekerlehrling ein. Nach je dreijähriger Lehr- und Gehilfenzeit bezog ich im Herbste 1892 die Universität zu München. Nach 2 Jahren begab ich mich auf die Universität nach Erlangen und bestand im Frühjahr 1895 das pharmaceutische Staatsexamen. Ich setzte nun meine Studien im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann fort, worauf ich mich im Sommer 1896 daselbst der Promotionsprüfung unterzog.